



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Übersetzung der
europäischen Patentschrift
⑯ EP 0 629 810 B 1
⑯ DE 694 09 161 T 2

⑯ Int. Cl. 6:
F 17 C 3/04
F 16 L 59/04
C 04 B 30/00
C 04 B 38/08

DE 694 09 161 T 2

- ⑯ Deutsches Aktenzeichen: 694 09 161.8
- ⑯ Europäisches Aktenzeichen: 94 108 890.8
- ⑯ Europäischer Anmeldetag: 9. 6. 94
- ⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 21. 12. 94
- ⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 25. 3. 98
- ⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17. 9. 98

⑯ Unionspriorität:
74766 10. 06. 93 US

⑯ Patentinhaber:
Praxair Technology, Inc., Danbury, Conn., US

⑯ Vertreter:
Schwan, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 81739 München

⑯ Benannte Vertragstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

⑯ Erfinder:
Bergstein, Victor Emmanuel, E. Amherst, New York
14051, US; Notaro, John, W. Seneca, New York
14224, US; Mazzarella, Richard Benedict, Grand
Island, New York 14072, US; Gottzmann, Christian
Friedrich, Clarence, New York 14031, US

⑯ Kryogenisches System mit niedrigem Wärmeverlust, basierend auf kohärentem Aerogel

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 09 161 T 2

BEST AVAILABLE COPY

11.05.98

EP 94 108 890.8

(Deutsche Übersetzung gemäß Art. II §3 IntPatÜG)

Kryogenisches System mit niedrigem Wärmeverlust basierend auf kohärentem Aerogel

5

Hintergrund der Erfindung

Diese Erfindung bezieht sich auf ein System mit geringen Wärmeverlusten zum Aufbewahren oder Führen von Fluiden bei kryogenen Temperaturen.

Bei der Aufbewahrung oder Führung von Fluiden bei kryogenen Temperaturen und namentlich von kryogenen Fluiden ist die Bereitstellung eines Systems mit einer sehr geringer Rate des Wärmeübergangs, das heißt des Wärmeverlusts von der der Umgebungsatmosphäre ausgesetzten Oberfläche zu dem Fluid bei kryogener Temperatur ausgesetzter Oberfläche, von Bedeutung. Wegen des großen Temperaturunterschieds ist das thermische Antriebspotential sehr hoch. Der Wärmeverlust eines Fluids bei kryogener Temperatur ist insbesondere aufgrund der für die Erreichung der kryogenen Temperatur notwendigen großen Arbeitsmenge sehr teuer und unerwünscht, was insbesondere für die Verflüssigung eines Gases zur Ausbildung eines Fluids mit kryogener Temperatur zutrifft.

Der kryogene Temperaturbereich ist in verschiedenen Veröffentlichungen bestimmt worden und wird im folgenden als in einem Bereich von 0 K bis etwa 172 K liegend verwendet. Isolierende Systeme, die bei über dem kryogenen Temperaturbereich liegenden Temperaturen akzeptabel funktionieren, arbeiten üblicherweise in dem kryogenen Temperaturbereich nicht zufriedenstellend. Bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser weisen die isolierenden Systeme einen geringen internen Dampfdruck auf, der zu einer hohen Wahrscheinlichkeit des Eindringens von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre in das System führt und die isolierenden Eigenschaften eines Systems beeinträchtigt.

In Systemen zum Aufbewahren oder Führen von Fluiden bei kryogenen Temperaturen wird der Wärmeverlust üblicherweise durch die Bereitstellung eines Raumes mit verminderter Gasdruck, d.h. eines bis zu einem bestimmten Grad an Luft oder Gas entleerten Raumes, reduziert, um die Wärmeübertragung durch die gasförmige Übertragung zu verringern. Die hierfür notwendige Anordnung variiert mit dem Subatmosphärendruck in dem Raum oder dem Grad der Evakuierung. Höhere Grade an Vakuumherstellung erfordern stärkere und dicke Wände sowie Strukturen, um das Druckdifferential zwischen dem evakuierten Raum und der Umgebungsatmosphäre beizubehalten.

Zur Reduzierung der Wärmeübertragung durch Strahlung ist der Raum im allgemeinen mindestens teilweise mit Strahlungsschichten, einem Pulver oder einer Matrix aus Feststoffen und Hohlräumen angefüllt. Typischerweise ist ein hoher Evakuierungsgrad notwendig, um akzeptable Wärmeübertragungsraten über den Raum bewerkstelligen zu können. Die Matrix oder das Pulver trägt durch die Übertragung durch den Feststoffanteil der Matrix oder des Pulvers üblicherweise bis zu einem gewissen Maß zu der Wärmeübertragungsraten über den Raum bei.

Es ist ein System zum Aufbewahren oder Führen von Fluiden bei kryogenen Temperaturen erforderlich, bei dem ohne einen hohen Evakuierungsgrad und ohne eine hohe Stärke der Struktur geringe Wärmever-

2 11.05.98

luste erreicht werden. Diese Erfindung erfüllt diese Anforderungen. Die Erfindung verwendet ein kohärentes Aerogel zur Bewerkstelligung niedriger Wärmeübertragungsraten und vorzugsweise mit gasförmigen Umgebungsdrücken, die über denjenigen beim Stand der Technik mit anderen Werkstoffen verwendeten Drücken liegen. Das kohärente Aerogel kann in einer festen Form Last tragen und übermitteln, so daß die das Aerogel umgebende Struktur die von der Umgebungsatmosphäre ausgeübte Druckbelastung vorteilhafterweise nicht vollständig abfangen muß, sondern die Druckbelastung durch das Aerogel von einer äußeren Seitenfläche der Umhüllung zu der anderen Seitenfläche der Umhüllung übertragen kann, wodurch die Druckbelastung der Umgebungsatmosphäre ausgeglichen werden kann.

Aerogele sind wasserfreie Gele, die so getrocknet werden, daß die Feststoffe in dem Gel intakt bleiben. Der sich ergebende Feststoff ist eine amorphe Gitterstruktur mit ultrafeinen offenen Zellen, die typischerweise 1 bis 5% Feststoff enthalten. Aerogele weisen eine kontinuierliche Porosität und eine Mikrostruktur aus miteinander verbundenen kolloidalartigen Teilchen oder Polymerketten mit charakteristischen Durchmessern von 0,01 µm auf. Redundante Poren mit einer Größe im Nanometerbereich durch das Aerogel hinweg bilden den größten Anteil des Aerogelvolumens.

In kohärenter Form erzeugte anorganische Aerogele sind unter anderem Silika-, Aluminiumoxid-, Zirkonoxid-, Wolfram- und Titan-Aerogele, die durch Hydrolyse und Kondensation der metallischen Alkoxide, beispielsweise von Tetramethoxysilan, in einem Alkohol erzeugt werden, um ein Gel mit Alkohol als Dispersionsmittel auszubilden. Das Gel mit Alkohol als Dispersionsmittel wird bei für den Alkohol überkritischen Bedingungen oder bei für das den Alkohol ersetzende Lösungsmittel überkritischen Bedingungen getrocknet, um eine kohärente Matrix, das heißt, ein kohärentes Aerogel auszubilden. Wahlweise kann der Alkohol durch ein Lösungsmittel ersetzt werden, welches bei für das Lösungsmittel überkritischen Bedingungen extrahiert wird. Gleichfalls kann kohärentes Aerogel auf Kohlenstoffbasis erzeugt werden.

Organische Aerogele beinhalten Resorcinol-Formaldehyd-Aerogele, die durch die Solgel-Polymerisation von Resorcinol mit Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen ausgebildet werden. Ein hierfür typisches Verfahren ist in US-A-4 402 927, G. von Dardel vom 6.9.1983 beschrieben. Ein weiteres organisches Aerogel wird durch die Solgel-Polymerisation von Melamin mit Formaldehyd gebildet, bei der auf die Einleitung eines pH-Wechsels die überkritische Extraktion erfolgt, wie in US-A-5 086 085, R. W. Pekala vom 5.2.1992 offenbart. Die repräsentativen Dichten bewegen sich im Bereich zwischen etwa 100 und etwa 800 kg/m³.

Sämtliche der genannten Aerogele können in einer kohärenten Form erzeugt werden und die Drucklast tragen; sie weisen geringe Dichten und eine geringes Wärmeübertragungsvermögen bei Atmosphärendruck und bei Subatmosphärendrücken und insbesondere bei geringem Vakuum auf.

DE-A-39 27 538 offenbart ein Element in Sandwichbauweise zur thermischen Isolation, wobei zwischen zwei die Außenflächen des Elements bildenden Platten ein superisolierender Aerogelkern angeordnet ist. Das Aerogel ist in einer hermetisch abgedichteten Kammer bei einem Vakuum von etwa 1,0 kPa eingebettet. Der für die Ausbildung des isolierenden Elements erforderliche geringe Druck trägt in signifikantem Ausmaß zu den Unkosten für die Konstruktion des Elements bei.

3 11.05.98

Zusammenfassung der Erfindung

Diese Erfindung stellt ein kryogenes System mit geringen Wärmeverlusten bereit, versehen mit:

- (a) einem kryogenen Fluid;
- 5 (b) einer ersten Lage mit einer Außenseite, die dem kryogenen Fluid zugewandt und diesem direkt oder indirekt ausgesetzt ist, und mit einer Innenseite, die von dem kryogenen Fluid wegweist;
- (c) einer in Abstand von der Innenseite der ersten Lage angeordneten zweiten Lage mit einer Innenseite, die der ersten Lage zugewandt ist, und mit einer Außenseite, die von der ersten Lage wegweist;
- 10 (d) mindestens einem Block oder einer Schicht aus kohärentem Aerogel, der/die sich von der Innenseite der ersten Lage zu der Innenseite der zweiten Lage erstreckt und eine Dichte zwischen etwa 20 und etwa 160 kg/m^3 hat; und
- (e) einer gasförmigen Umgebung um das Aerogel mit einem Druck zwischen etwa 1,3 und etwa 33,3 kPa (etwa 10000 und etwa 250000 μmHg).

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist mindestens eine der Lagen flexibel ausgebildet, um eine externe Last, beispielsweise die von der Atmosphäre bewirkte Last, mindestens teilweise auf das kohärente Aerogel zu übertragen und wobei das kohärente Aerogel eine auf es wirkende Last mindestens teilweise von einer Lage zu der anderen Lage übertragen kann.

Zeichnungen

FIG. 1 ist eine Schnittansicht eines kryogenen Fluidbehälters, auf den die vorliegende Erfindung angewendet worden ist.

20 FIG. 2 ist eine Querschnittsansicht an der Linie 2-2 des Behälters der FIG. 1 gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

FIG. 3 ist eine Querschnittsansicht an der Linie 2-2 des Behälters der FIG. 1 gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung.

25 FIG. 4 ist eine Querschnittsansicht an der Linie 2-2 des Behälters der FIG. 1 gemäß einer zusätzlichen Ausführungsform der Erfindung.

FIG. 5 ist ein Graph der Scheinwärmeleitfähigkeit verschiedener Werkstoffe in einer Luftumgebung bei verschiedenen Drücken zwischen zwei Oberflächen bzw. bei Temperaturen von 295 K und 77 K. Kurve A stellt kohärentes Silikaerogel dar, gemessen an zwei benachbarten Schichten, die jeweils eine Dicke von 1,27 cm und eine Dichte von 96 kg/m^3 aufweisen. Kurve B stellt kohärentes Silikaerogel dar, gemessen an zwei ähnlichen benachbarten Schichten, die eine reflektierende Aluminiumfolie an jeder der zwei äußeren Oberflächen der zwei Schichten und eine Reflexionsfolie zwischen den zwei Schichten aufweisen. Kurve C stellt Perlitpulver bei einer Rohdichte von 88 kg/m^3 dar. Kurve D stellt Fiberglas, unter der Bezeichnung PF-210 von Owens-Corning hergestellt, mit einer Rohdichte von 16 kg/m^3 dar. Kurve E stellt Luft unter Einberechnung der Konvektionseffekte zwischen zwei Oberflächen dar, die 2,54 cm voneinander angeordnet sind und jeweils ein Emissionsvermögen von 0,074 aufweisen.

11.05.98

Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung wird im folgenden in der Form ihrer Anwendung auf einen in FIG. 1 dargestellten Speicherbehälter für kryogenes Fluid beschrieben werden. Ähnlich dazu kann die Erfindung auf andere Gefäße, Behälter und Leitungen für kryogene Fluide angewendet werden. Der Speicherbehälter 10 ist mit einer ersten Lage 12 versehen, deren Außenseite kryogenem Fluid 14 zugewandt ist, und deren Innenseite von dem Fluid wegweist. Üblicherweise ist die erste Lage 12 dem kryogenen Fluid direkt ausgesetzt, das heißt, daß sie mit dem Fluid in Kontakt steht und zur Aufbewahrung des Fluids dient. Typischerweise weist die erste Lage eine metallische Platte auf. Die Lage ist für das kryogene Fluid undurchlässig, und kann den von dem Fluid ausgeübten Lasten widerstehen. Wahlweise kann die erste Lage indirekt zu dem Fluid angeordnet sein, das heißt, daß die Außenseite der ersten Lage mit einer weiteren (nicht dargestellten) Oberfläche in Kontakt stehen kann, wobei diese Oberfläche selbst mit dem kryogenen Fluid in direktem Kontakt steht und zur Aufbewahrung des Fluids dient. Enthält der Behälter Fluid bei kryogener Temperatur, nähert sich die Temperatur der ersten Lage der des kryogenen Fluids an.

Von der Innenseite der ersten Lage 12 ist eine zweite Lage 16 mit Abstand angeordnet, wobei deren Innenseite zu der Innenseite der ersten Lage 12 weist und eine Außenseite von der ersten Lage 12 wegweist. Typischerweise ist die Außenseite der zweiten Lage 16 direkt der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt. Optional kann ein Schutzüberzug 17 an der Außenseite der zweiten Lage bereitgestellt sein, um als Schutz gegenüber physischer Beschädigung und optional zum Abschwächen der Wärmeverluste zu fungieren. Geeignete Werkstoffe beinhalten unter anderem organischen Schaum, beispielsweise Polystyrol- oder Polyurethan-Schaum. Sich von der Innenseite der ersten Lage 12 zu der Innenseite der zweiten Lage 16 hin erstreckend, d.h. den dazwischenliegenden Raum auffüllend, ist mindestens ein Block oder eine Schicht aus kohärentem Aerogel angeordnet. Es können mehrere Schichten, Blöcke, Klötze, passende Stücke oder zufällig verteilte Stücke verwendet werden. Die erste Lage und die zweite Lage können ausgelegt sein, weitere Zwecke wie die Einkapselung des kohärenten Aerogels zu erfüllen, indem sie eine umschlossene Kammer bereitstellen, die von Luft oder anderen Gasen entleert werden kann, damit das kohärente Aerogel bei der Handhabung geschützt wird. Obgleich die Erfindung auf alle Aerogele anwendbar ist, wird Silikaerogel seiner Basis Siliciumdioxid wegen bevorzugt, die der starken Molekülbindungen wegen für eine Ausbildung förderlich und nicht entflammbar ist.

Kohärentes Silikaerogel weist eine Dichte von etwa 20 bis etwa 160 kg/m³ und für dessen Verwendung in dem von dieser Erfindung bereitgestellten System vorzugsweise von etwa 60 bis etwa 100 kg/m³ auf. Die durchschnittliche Porengröße reicht von etwa 0,01 bis etwa 0,4 µm und vorzugsweise von etwa 0,02 bis etwa 0,1 µm. Eine größere Porengröße korrespondiert typischerweise mit einer geringeren Dichte. Der hier verwendete Begriff "Porengröße" bezieht sich auf den durchschnittlichen Abstand zwischen den Wänden in den Hohlräumen in dem kohärenten Werkstoff.

Kohärentes Aerogel kann in Schichten verschiedener Porengröße und Dichte in einem Einzelsystem mit geringen Wärmeverlusten für eine kryogene Vorrichtung verwendet werden. Befindet sich das System in kryogenem Betrieb, ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, die die gasförmige Umgebung in dem System in der Nähe der kälteren Oberfläche des Systems ausmachen, länger als die Weglänge der Gasmoleküle in der Nähe der wärmeren Oberfläche des Systems. Somit kann mit einer größeren Porengröße nahe einer kälteren Oberfläche in einem System eine ähnliche oder sogar geringere Scheinwärme-

leitfähigkeit über das kohärente Aerogel hinweg erhalten werden als in einem kohärentem Aerogel mit einer kleineren Porengröße nahe einer wärmeren Oberfläche in dem System. Um, wie in FIG. 2 dargestellt, das Gewicht des in einer gegebenen Anwendung verwendeten Aerogelwerkstoffes zu reduzieren, ist es vorteilhaft, eine geringere Dichte und größere Porengröße in einer Schicht 20 oder in Schichten benachbart zu der ersten Lage 12, wo die Temperaturen tiefer sind, zu verwenden, und eine höhere Dichte und kleinere Porengröße in einer Schicht 22 oder in Schichten benachbart zu der zweiten Lage 16 zu verwenden, wo die Temperaturen höher ausfallen. Das Systemgewicht und die Systemkosten können so verringert werden, während die geringen Wärmeverluste über das System hinweg erhalten bleiben.

Wie in FIG. 3 dargestellt, kann zur Reduzierung der Wärmeübertragung mittels Strahlung durch kohärentes Aerogel in einem System ein Strahlungsschild 24 aus reflektierender Folie, z.B. eine Aluminiumfolie, zwischen den Aerogelschichten und an den den ersten und zweiten Lagen gegenüberliegenden Oberflächen der Aerogelschichten verwendet werden. Wahlweise kann durch eine chemische oder eine Dampfablagerung ein Reflexionsfilm auf die Oberflächen der kohärenten Aerogelschichten aufgebracht werden. Zur Übertragungsreduzierung von Strahlung können weiterhin wahlweise (nicht dargestellte) deckfähige reflektierende Schuppen, beispielsweise Aluminium- oder Kupferschuppen in den Aerogelwerkstoff während seiner Ausformung eingebracht werden.

Vorteilhafterweise kann kohärentes Aerogel zugeführte externe Lasten und insbesondere Drucklasten tragen und übermitteln. Zur Erhöhung der Stärke des kohärenten Aerogels können Verstärkungsfasern, beispielsweise Metall-, Kohlenstoff- oder Polyesterfasern, in das Aerogel während dessen Ausbildung eingefügt werden. In dem von der Erfindung bereitgestellten System kann eine oder können beide Lagen aus einem flexiblen Werkstoff bestehen, der eine angelegte externe Last durch eine mindestens teilweise Übertragung der Last zu dem kohärenten Aerogel hin tragen kann und wobei das kohärente Aerogel die Last wiederum mindestens teilweise zu der anderen Lage überträgt. Trägt oder enthält die andere Lage das kryogene Fluid nicht, wird die Last weiter zu einer Oberfläche übermittelt, die mit der anderen Lage in Kontakt ist oder diese unterstützt, und die das kryogene Fluid enthält. Die flexible Lage kann aus einem leichtgewichtigen Leichtbaumetall-Werkstoff mit einer Schutzschaumüberdeckung, oder aus einem vorzugsweise faserverstärkten Plastik gefertigt sein. Erwünschterweise sind die Lagen gegenüber Wasserdampf und anderen Atmosphärengasen undurchlässig.

Um das Tragevermögen des kohärenten Aerogels für Drucklasten zu verbessern, können, wie in FIG. 4 dargestellt, in Abstand voneinander angeordnete lokale Laststützanordnungen wie Träger 26 oder Druckstreben bereitgestellt werden, die sich durch das Aerogel von der ersten Lage zu der zweiten Lage hin erstrecken. Wahlweise kann das Aerogel in (nicht dargestellten) Zellen, beispielsweise in Zellen mit hexagonalem Querschnitt, enthalten sein, wobei sich die Zellwände von der ersten Lage zu der zweiten Lage hin erstrecken. Optional kann auch das kohärente Aerogel aufgrund seines Lasttragvermögens selbst als eine lokale Laststützanordnung 26 zwischen den Lagen verwendet werden, die andernfalls einen ungefüllten oder mit isolierendem Pulver, z.B. Perltpulver gefüllten Rauminhalt aufweisen.

In Tabelle 1 sind die Werte der Scheinwärmeleitfähigkeit wiedergegeben, die bei verschiedenen subatmosphärischen Drücken des kohärenten Silikaerogels mit einer Dichte von 96 kg/m^3 in zwei benachbarten und jeweils 1,27 cm dicken Schichten zwischen Oberflächen gemessen wurden, deren Temperaturen auf den in der Tabelle angegebenen Pegeln gehalten wurden. Der kohärente Silikaerogelwerkstoff wurde

6 11.05.96

gemäß dem in dem kanadischen Patent Nr. 1 288 313, A.J. Hunt et al. vom 3.9.1991 offenbarten Verfahren hergestellt. Das Verfahren beinhaltet zur Erzeugung eines Gels mit Alkohol als Dispersionsmittel die Hydrolyse und Polykondensation von Siliciumalkoxid in Alkohol. Der Alkohol wird durch flüssiges Kohlendioxid ersetzt, und das Gel mit Alkohol als Dispersionsmittel wird durch Extraktion des Kohlendioxids unter überkritischen Bedingungen getrocknet. Aus einer Korrelation, die die gasförmige Übertragung als eine Funktion der Gaseigenschaften bei Raumtemperatur, dem Gasdruck und der Porengröße des Werkstoffes in Beziehung setzt, wurde bestimmt, daß der sich ergebende Werkstoff eine effektive mittlere Porengröße von etwa $0,04 \mu\text{m}$ aufwies. Die Werkstoffdichte wurde bei etwa 96 kg/m^3 liegend gemessen. Das Lasttragvermögen des Werkstoffes wurde bewertet, indem eine Schicht einer Drucklast ausgesetzt wurde, die dem Standardatmosphärendruck entsprach. Der Werkstoff komprimierte sich nicht signifikant, verblieb kohärent und wies ein paar Mikrorisse sowie die gleiche Wärmeleitfähigkeit wie vor der Belastung auf.

FIG. 5 vergleicht die Scheinwärmeleitfähigkeit verschiedener Werkstoffe von einer bei etwa 295 K gehaltenen Stirnseite zu einer bei etwa 77 K gehaltenen Stirnseite hin. Kurve A betrifft den oben erläuterten kohärenten Silikaerogelwerkstoff, gemessen an zwei benachbarten Schichten, die jeweils 1,27 cm. dick sind. Die Kurve A zeigt, daß die Scheinwärmeleitfähigkeit des kohärenten Silikaerogels in einer Luftumgebung bei einem Standardatmosphärendruck von 101,3 kPa (760000 μmHg) beträchtlich geringer als die der ebenfalls bei Standardatmosphärendruck gemessenen Vergleichswerkstoffe ausfällt. Die Wärmeleitfähigkeit des Silikaerogels nimmt rapide ab, wenn der Druck der das Aerogel umhüllenden Luftumgebung abfällt, so daß bei etwa 33,3 kPa (250000 μmHg) die Wärmeleitfähigkeit auf einen Wert abfällt, welcher mit demjenigen von Perlit oder Fiberglas bei viel geringeren Drücken vergleichbar ist, so wie es zur Verwendung in Strukturen für kryogene Fluide mit geringen Wärmeverlusten bevorzugt wird. Die Kurve der Wärmeleitfähigkeit für Silikaerogel beginnt sich bei etwa 13,3 kPa (100000 μmHg) zu nivellieren, d.h. bei einer Druckabnahme von etwa 13,3 kPa bis etwa 13,3 Pa (100000 bis etwa 100 μmHg) nimmt die Kurve A einen nahezu konstanten Wert an. In diesem Druckbereich gibt die Kurve A überraschenderweise eine Wärmeleitfähigkeit wieder, die sowohl niedriger als diejenige von Perlit (Kurve C) wie auch diejenige von Fiberglas (Kurve D) ist, werden beide Werkstoffe auf einem Druck von 13,3 Pa (100 μmHg) gehalten. Somit weist kohärentes Silikaerogel bei etwa 13,3 kPa (100000 μmHg) eine geringere Wärmeleitfähigkeit auf und kann in einem kryogenen System mit geringeren Wärmeverlusten als in einem System mit Perlit oder Fiberglas bei 13,3 Pa (100 μmHg) verwendet werden. Kohärentes Silikaerogel ist Perlit oder Fiberglas aufgrund des Umstandes vorzuziehen, daß seine hohen Isolations-eigenschaften bei höheren Drücken, d.h. bei geringerem Vakuum als für Perlit oder Fiberglas notwendig bewerkstelligt werden.

Wie in FIG. 5 gezeigt weist das kohärente Silikaerogel bei Standardatmosphärendrücken bis zu Drücken von etwa 4,0 Pa (30 μmHg) eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Perlit oder Fiberglas auf. Allerdings sind bei Drücken von weniger als 4,0 Pa (30 μmHg) die Wärmeleitfähigkeiten von Perlit und Fiberglas niedriger als die von kohärentem Silikaerogel ohne Strahlungsreduktionsanordnung. Ungeachtet dessen weist bei Drücken von weniger als 4,0 Pa (30 μmHg) kohärentes Silikaerogel in zwei 1/2 inch dicken Schichten mit einem Reflektorschilde an den Oberflächen der Schichten, wie durch Kurve B dargestellt, eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Fiberglas und Perlit auf. Somit kann das von dieser Erfindung

bereitgestellte kryogene System geringere Wärmeverluste als konventionelle, Fiberglas oder Perlit verwendende Systeme bewerkstelligen, wenn Reflexionsschilder an den Oberflächen der Schichten des kohärenten Silikaerogels in einer Umgebung mit reduzierten Drücken bereitgestellt sind.

Geringe Wärmeverluste aus der Umgebungsatmosphäre durch das System der Erfindung und in das kryogene Fluid sind erreichbar, wenn für das kohärente Silikaerogel eine Luft- oder andere gasförmige Umgebung mit einem Druck von weniger als etwa 13,3 kPa (100000 µmHg) bereitgestellt wird. Druckbereiche zwischen etwa 40 Pa und etwa 13,3 kPa (300 und etwa 100000 µmHg), zwischen etwa 133 Pa und etwa 13,3 kPa (1000 und etwa 100000 µmHg), und zwischen etwa 1,3 kPa und etwa 13,3 kPa (10000 und etwa 100000 µmHg) sind besonders attraktiv, da diese höheren Drücke leichter zu bewerkstelligen und beizubehalten sind. Diese höheren Druckbereiche erweisen sich gegenüber denjenigen konventioneller Systeme, die typischerweise Perlit oder Fiberglas unter reduzierteren Drücken verwenden, als vorteilhaft. Die Erfindung ermöglicht beträchtliche Einsparungen an Konstruktions- und Unterhaltskosten verglichen mit konventionellen Systemen, die bei geringeren Drücken (das heißt bei höherem Vakuum) arbeiten müssen, um äquivalente bzw. vergleichbare Wärmeverlustraten zu erreichen.

Es ist zu erwarten, daß die Scheinwärmeleitfähigkeit des Silikaerogels als eine Funktion des Drucks der gasförmigen Umgebung für alle Aerogele ähnlich ausfällt, d.h., daß sämtliche Aerogele bei höheren subatmosphärischen Drücken eine geringere Wärmeleitfähigkeit als konventionelle Werkstoffe aufweisen. Folglich sind Aerogele im allgemeinen in dieser Erfindung so anwendbar, wie dies spezifisch für Silikaerogel beschrieben wurde.

Die Fähigkeit kohärenter Aerogele zur Bewerkstelligung einer geringen Wärmeleitfähigkeit bei moderaten Druckreduktionen gegenüber dem normalen Atmosphärendruck ermöglicht die Entwicklung von derartigen betriebsfähigen Druckpegeln durch andere Anordnungen als eine Vakuumpumpe. Die betriebsfähigen Druckpegel können durch eine Kondensation von Gas in der Aerogelumgebung erreicht werden, indem die Systemstruktur durch das kryogene Fluid, für welches das System ausgelegt ist, abgekühlt wird. Beispielsweise kann die Luft in einer umschlossenen Umgebung um das kohärente Aerogel herum durch Kohlendioxidgas ersetzt werden. Während des Abkühlens des Systems durch ein Fluid mit kryogener Temperatur wie z.B. flüssigem Sauerstoff oder Stickstoff, das heißt, während des Abkühlens der ersten Lage und eines Teils des benachbarten kohärenten Aerogels, tritt eine Kondensation des Kohlendioxidges auf, wodurch der Druck der gasförmigen Umgebung des Aerogels und die Wärmeübertragungsrate über das Aerogel hinweg reduziert wird. Wenn analog dazu die kryogene Flüssigkeit Wasserstoff oder Helium ist, wird die Luft in dem umschlossenen System kondensieren und den Druck der gasförmigen Umgebung des Aerogels sowie die Wärmeübertragungsrate über das Aerogel reduzieren.

Ein alternatives Verfahren zur Bewerkstelligung des reduzierten Drucks in einer umschlossenen Umgebung um das kohärente Aerogel herum besteht darin, in der Umgebung eine Werkstoffmenge bereitzustellen, welche bei der Abkühlung auf kryogene Temperaturen Gas von der umschlossenen Umgebung adsorbiert. Dieses Verfahren zum Erreichen reduzierter Drücke ist insbesondere für das Erreichen der höheren Druckbereiche, wie oben diskutiert, geeignet, bei welchen das kryogene System der Erfindung mit geringen Wärmeverlusten arbeitet. Wie in FIG. 1 dargestellt, wird ein in einem Reservoir 26, welches in das von dem kryogenen Fluid aufzufüllenden Volumen in dem Speicherbehälter hineinreicht, enthaltener Molekularsiebwirkstoff nach dem Auffüllen des Behälters mit kryogenem Fluid abgekühlt. Der

8 11.05.96

- Molekularsiebwerkstoff adsorbiert anschließend Gas, wodurch der Druck der umschlossenen Umgebung, die das kohärente Aerogel umgibt, reduziert wird.
- Ein weiteres Verfahren der Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit von kohärentem Aerogel in einer gasförmigen Umgebung, entweder bei Atmosphären- oder bei Subatmosphärendruck, besteht darin, die Luft von der das Aerogel umgebenden Umgebung durch ein Gas mit geringerer Wärmeleitfähigkeit als Luft zu ersetzen, beispielsweise durch Argon, Xenon, Krypton, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Brom, Kohlenstoffdisulfid, Schwefelhexafluorid oder Gemischen daraus. Ein Gas oder ein Gemisch von Gasen mit einer mindestens 25% niedrigeren Wärmeleitfähigkeit als diejenige von Luft bei Wärmeleitdrücken erweist sich als effektiv.
- 5 10 Obgleich die Erfindung mit Bezug auf spezifische Ausführungsformen beschrieben worden ist, versteht sich, daß sie sämtliche Modifikationen und äquivalente Ausführungsformen, die in den Rahmen der beiliegenden Ansprüche fallen, ebenfalls beinhaltet.

TABELLE 1

Druck (in µmHg)	Druck (in Pascal)	Wärmeleitfähigkeit ohne Strahlungsschilde, (in Watt/m K, 295 K bis 77 K)	Wärmeleitfähigkeit mit Strahlungsschilden an den Schichtoberflächen (in Watt/m K, 295 K bis 77 K)	Wärmeleitfähigkeit ohne Strahlungsschilde (in Watt/m K, 330 K bis 300 K)
7,5	1	0,00237		
27	3,6		0,00192	
28	3,7			0,00974
41	5,5	0,00346		
43	5,7		0,00246	
95	12,7		0,00298	
200	26,7		0,00334	
425	56,7		0,00351	
550	73,3	0,00364		
5000	666,6	0,00392	0,00384	
31000	4133	0,00432		
80000	10666			0,0107
83000	11066		0,00497	
84000	11199	0,00502		
228000	30397	0,00650		
243000	32397		0,00675	
470000	62661	0,00853		
743000	99058	0,01022		

9 11.05.96

EP 94 108 890

Ansprüche

1. Kryogenes System mit geringen Wärmeverlusten, versehen mit:
 - 5 (a) einem kryogenen Fluid (14);
 - (b) einer ersten Lage (12) mit einer Außenseite, die dem kryogenen Fluid zugewandt und diesem direkt oder indirekt ausgesetzt ist, und mit einer Innenseite, die von dem kryogenen Fluid wegweist;
 - 10 (c) einer in Abstand von der Innenseite der ersten Lage angeordneten zweiten Lage (16) mit einer Innenseite, die der ersten Lage zugewandt ist, und mit einer Außenseite, die von der ersten Lage wegweist;
 - (d) mindestens einem Block oder einer Schicht (18, 20, 22) aus kohärentem Aerogel, der/die sich von der Innenseite der ersten Lage zu der Innenseite der zweiten Lage erstreckt und eine Dichte zwischen etwa 20 und etwa 160 kg/m³ hat; und
 - 15 (e) einer gasförmigen Umgebung um das Aerogel mit einem Druck zwischen etwa 1,3 und etwa 33,3 kPa (etwa 10000 und etwa 250000 µmHg).
2. System nach Anspruch 1, wobei das für kältere Regionen zwischen der ersten und der zweiten Lage (12, 16) benutze Aerogel eine größere Porengröße hat als das fürwärmere Regionen zwischen der ersten und der zweiten Lage benutzte Aerogel.
- 20 3. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei das für kältere Regionen zwischen der ersten und der zweiten Lage (12, 16) benutze Aerogel eine geringere Dichte hat als das fürwärmere Regionen zwischen der ersten und der zweiten Lage benutzte Aerogel.
4. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner versehen mit einer umschlossenen Umgebung um das Aerogel sowie mit Adsorptionsmittel zum Adsorbieren von Gas von der umschlossenen Umgebung beim Abkühlen von mindestens einem Teil der umschlossenen Umgebung auf eine kryogene Temperatur, wodurch der Gasdruck in der Umgebung und somit die Wärmeübertragungsrate über das Aerogel gesenkt wird.
- 25 5. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aerogel in einer gasförmigen Umgebung enthalten ist, die ein Gas oder ein Gemisch von Gasen mit einer Wärmeleitfähigkeit aufweist, die mindestens 25 % niedriger als die von Luft bei Drücken einer gasförmigen Umgebung um das Aerogel ist, wodurch die Wärmeübertragungsrate über das Aerogel gegenüber einem in Luft enthaltenen Aerogel gesenkt wird.
- 30 6. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aerogel in einer gasförmigen Umgebung enthalten ist, die ein Gas oder ein Gemisch von Gasen aufweist, das bei der in dem kryogenen Fluid vorherrschenden Temperatur kondensiert.
- 35 7. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aerogel in der Lage ist, eine externe Last von einer der Lagen (12, 16) zu der anderen zu übertragen.

11.05.96

8. System nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei mindestens eine der Lagen (12,16) flexibel ist, um eine externe Last auf das Aerogel zu übertragen, und wobei das Aerogel in der Lage ist, die ihm auferlegte Last zumindest teilweise von einer Lage auf die andere zu übertragen.
9. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner versehen mit einer lokalen Laststützanordnung (26) zwischen der ersten und der zweiten Lage (12, 16).
10. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner versehen mit mindestens einem Strahlungsschild (24) zwischen der ersten und der zweiten Lage (12, 16).
11. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aerogel in einer Form vorliegt, die aus der aus einer Lage, einem Block, zufällig verteilten Stücken, ausgerichteten Stücken, Kügelchen, verdichtetem Pulver, Kombinationen der vorstehenden oder eine Kombination der vorstehenden mit Pulver bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
12. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lagen (12, 16) eine Umhüllung um das Aerogel gegen den Eintritt von Luft und Feuchtigkeit sowie als Schutz bei dessen Handhabung bilden.
13. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner versehen mit einem Schutzüberzug (17) oder einer Isolierbeschichtung auf der Außenseite der zweiten Lage (16).
14. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aerogel aus der aus Silikaaerogel, Aluminiumoxidaerogel, Zirkonoxidaerogel, Kohlenstoffaerogel, Boraerogel, Wolframaerogel, Titanaerogel, durch Solgel-Polymerisation von Resorcinol mit Formaldehyd hergestelltem Aerogel und durch Solgel-Polymerisation von Melamin mit Formaldehyd hergestelltem Aerogel bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
15. System nach Anspruch 14, wobei das Silikaaerogel eine effektive Porengröße im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 0,4 µm hat.
16. System nach Anspruch 15, wobei das Silikaaerogel eine effektive Porengröße im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 0,1 µm hat.
17. System nach Anspruch 14, wobei das Silikaaerogel eine Dichte im Bereich von etwa 60 bis etwa 100 kg/m³ hat.
18. Verfahren zur Verwendung mindestens eines Blockes oder einer Schicht von kohärentem Aerogel in einem kryogenen System mit geringen Wärmeverlusten, wobei im Zuge des Verfahrens:
 - (a) eine erste Lage (12) mit einer Außenseite, die einem kryogenen Fluid (14) zugewandt und diesem direkt oder indirekt ausgesetzt ist, und mit einer Innenseite, die von dem kryogenen Fluid wegweist, vorgesehen wird;
 - (b) eine in Abstand von der Innenseite der ersten Lage angeordnete zweite Lage (16) mit einer Innenseite, die der ersten Lage zugewandt ist, und mit einer Außenseite, die von der ersten Lage wegweist, vorgesehen wird;
 - (c) mindestens ein Block oder eine Schicht (18, 20, 22) aus kohärentem Aerogel, das sich von der Innenseite der ersten Lage zu der Innenseite der zweiten Lage erstreckt und eine Dichte

11.05.90

zwischen etwa 20 und etwa 160 kg/m^3 hat, vorgesehen wird; und

(d) eine gasförmigen Umgebung um das Aerogel mit einem Druck zwischen etwa 1,3 und etwa 33,3 kPa (etwa 10000 und etwa 250000 μmHg) bereitgestellt wird.

11.05.96
1/2

FIG. 1

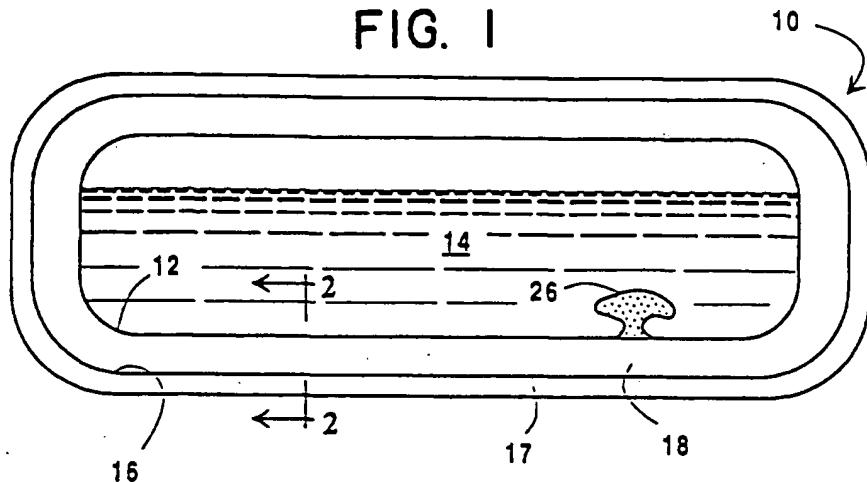


FIG. 2

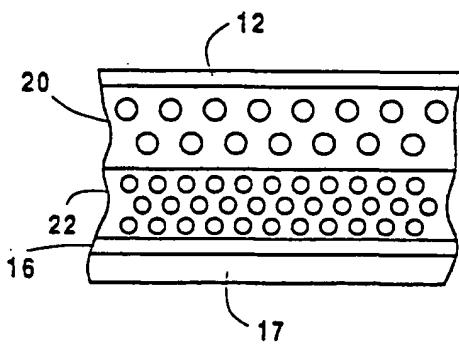


FIG. 3

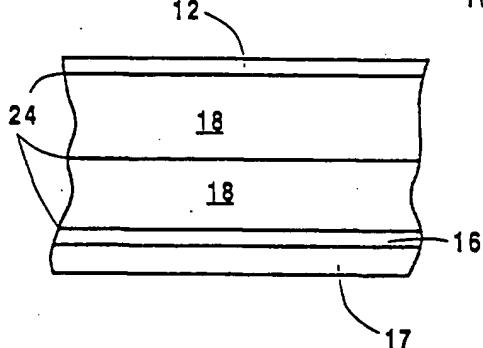
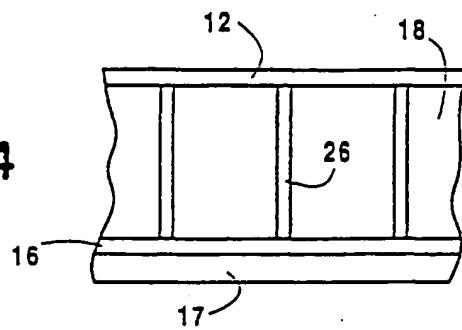
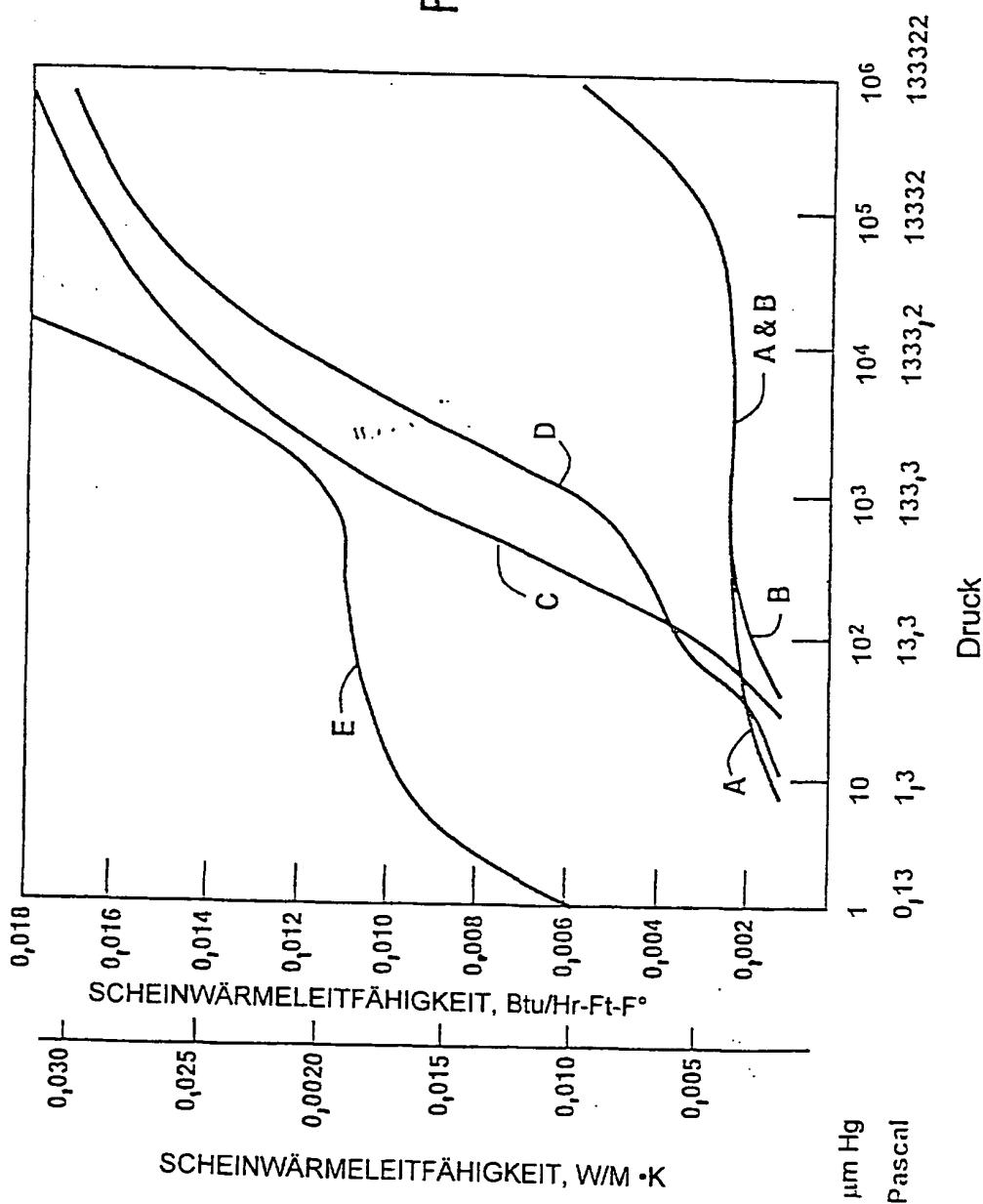


FIG. 4



2/2 11.05.98

FIG. 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)